

Chapitre 4 : Equilibres d'oxydoréduction

1. Équilibres redox

1.1. Définitions

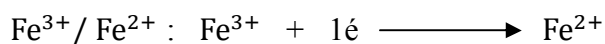
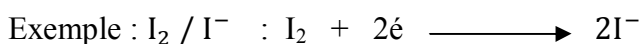
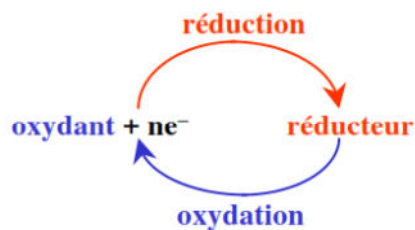
Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a transfert de charges électriques entre un donneur et un accepteur d'électrons. Ce transfert peut avoir lieu de deux manières différentes :

- Entre une espèce chimique en solution et un métal conducteur de courant électrique (électrode) : **Réaction électrochimique**.
- Entre deux espèces chimiques en solution (oxydant et réducteur) : **Réaction chimique d'oxydoréduction**.

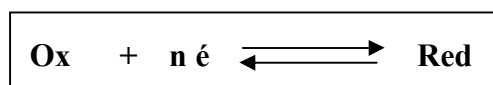
- **Oxydant** : une espèce chimique capable de capter des électrons on le note par **ox**.
- **Réducteur** : une espèce chimique capable de céder des électrons, on le note **red**.
- **Oxydation** : une réaction au cours de laquelle on a perte d'électron.
- **Réduction** : une réaction au cours de laquelle on a gain des électrons.

A chaque oxydant correspond un réducteur et inversement. Oxydant et réducteur forment ensemble un couple d'oxydoréduction ou couple redox.

- Réaction redox: une réaction au cours de laquelle on a échange d'électrons entre deux couples redox ox_1/red_1 et ox_2/red_2 .



Généralement, le couple redox est représenté par :



n : Nombre d'électrons captés par l'oxydant ou cédés par le réducteur.

1.1.2 Le nombre d'oxydation n.o

Un élément peut exister, dans ses diverses combinaisons, avec des états d'oxydations différentes ; on passe de l'un à l'autre par des réactions d'oxydation ou de réductions.

On appelle **nombre d'oxydation** ou degré d'oxydation **n.o** l'état d'oxydation d'un élément dans une combinaison donnée.

Les règles suivantes permettent de fixer les valeurs du **n.o** dans les différents cas qui peuvent se présenter.

- Le n.o d'un élément simple est nul ($n.o = 0$).
n.o (Na) = 0 ; n.o (Fe) = 0.
- Le n.o d'un ion simple est égal à sa charge.
n.o (Fe^{2+}) = +II ; n.o (Cl^-) = -I ; n.o (Ce^{4+}) = +IV ;
- Le n.o d'une molécule est nul.
n.o (CH_4) = 0 ; n.o (CH_3COOH) = 0 ; n.o (NaCl) = 0 ; n.o (H_2SO_4) = 0
- Le n.o de l'oxygène dans les composés oxygénés est égale à (-II) sauf dans les peroxydes où son n.o = -I ; [H_2O_2 ; K_2O_2 ; Na_2O_2 ...] et dans F_2O ou le n.o = +II.
- Le n.o de l'Hydrogène dans les composés hydrogénés est égal à +I sauf dans les hydrures [LiH ; NaH ; KH ;] ou son n.o est -I.

D'une manière générale :

Pour calculer le n.o de l'élément M dans une molécule $M_xO_yH_z$, on décompose fictivement cette molécule comme suit :

- x ions M^{m+} de charge +m
- y ions O^{2-} de charge -2
- z ions H^+ de charge +1

et on écrit que la charge globale est nulle si la molécule est neutre.

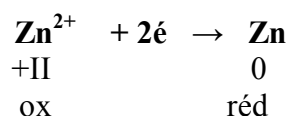
$$xm - 2y + z = 0$$

pour un ion polyatomique $(M_xO_yH_z)^{-p}$ de charge -p ; $xm - 2y + z = -p$

Exemple : calculons le n.o de Mn dans MnO_4^- ?

$$m + 4(-2) = -1 \rightarrow m = 7 ; n.o = +VII$$

▪ L'oxydoréduction et le n.o



Le n.o passe de +II à 0 (il diminue).

- Un oxydant est une entité dont le n.o peut diminuer.

- Un réducteur est une entité dont le n.o peut augmenter.
- Une oxydation correspond à une augmentation du n.o.
- Une réduction correspond à une diminution du n.o.

1.1.3 Équilibre des réactions d'oxydoréduction :

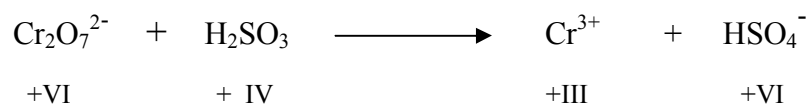
Pour cela :

- Bilan redox : calcul du n.o et déduire le nombre des électrons échangés.
- Bilan de charge : utiliser H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.
- Bilan de matière: conservation de H et O par addition de H_2O .

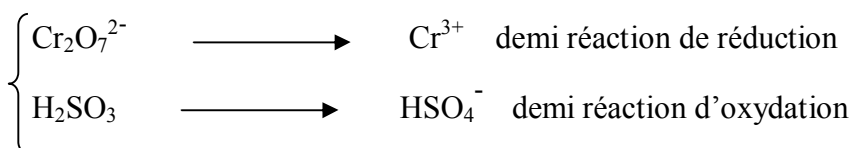
Pour équilibrer une réaction d'oxydo-réduction il faut :

- Repérer les éléments oxydés et réduits et calculer leur **no**. Dans un même couple, l'oxydant est celui ayant le **no** le plus élevé.
- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Ajuster les coefficients multiplicatifs de façon à ce que le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque demi-réaction soit le même.
- Ecrire la réaction globale en additionnant les deux équations de demi-réaction (les électrons doivent disparaître).
- Equilibrer les charges, si nécessaire, avec des ions H^+ (milieu acide) ou OH^- (milieu basique) et compléter avec H_2O .

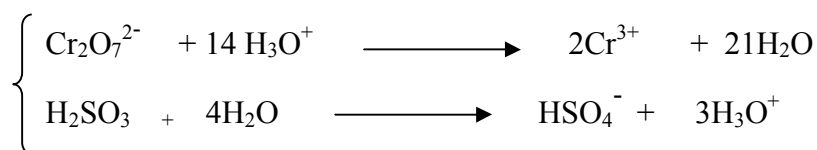
Exemple : Equilibrons la réaction d'oxydation de l'acide sulfureux H_2SO_3 par les ions bichromates $Cr_2O_7^{2-}$.



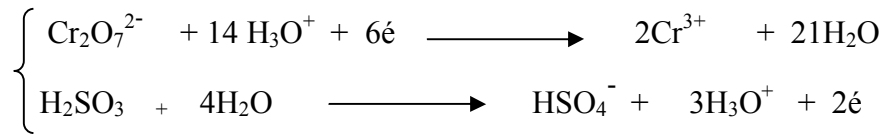
Pour cet exemple, nous utiliserons la méthode des demi-réactions.



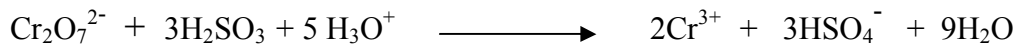
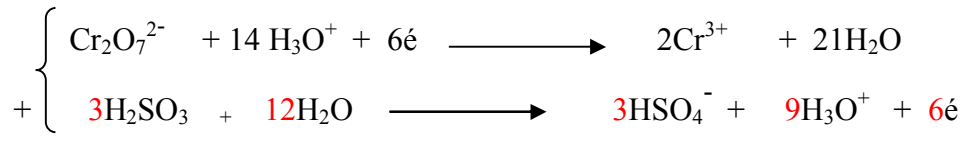
- Equilibrons les deux demi-réactions au point de vue matière :



➤ Equilibrions les deux demi-réactions au point de vue charges :



La réduction devant capter le nombre exacte d'électrons libérés par l'oxydation. On doit multiplier la deuxième équation par 3 pour avoir le même nombre d'électrons.

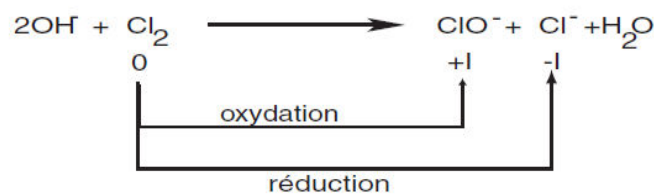


C'est la réaction d'oxydoréduction finale.

➤ **Réaction de dismutation**

C'est une réaction chimique au cours de laquelle un élément joue le rôle d'un oxydant et d'un réducteur.

Exemple : dismutation du chlore.



On a deux couples redox :

- Cl₂/Cl⁻ : le chlore joue le rôle d'un oxydant.
- ClO⁻/Cl₂ : le chlore joue le rôle d'un réducteur.

Par conséquent le chlore joue le rôle d'un **ampholyte oxydoréducteur**

1.2 Couples redox de l'eau

L'eau solvant en solution aqueuse possède des propriétés acido-basique ainsi des propriétés oxydo-réductrices : Il présente deux couples redox :

➤ H⁺/H₂ en milieu acide ou H₂O/H₂ en milieu basique en effet :



➤ O₂/H₂O en milieu acide ou O₂/OH⁻ en milieu basique en effet :

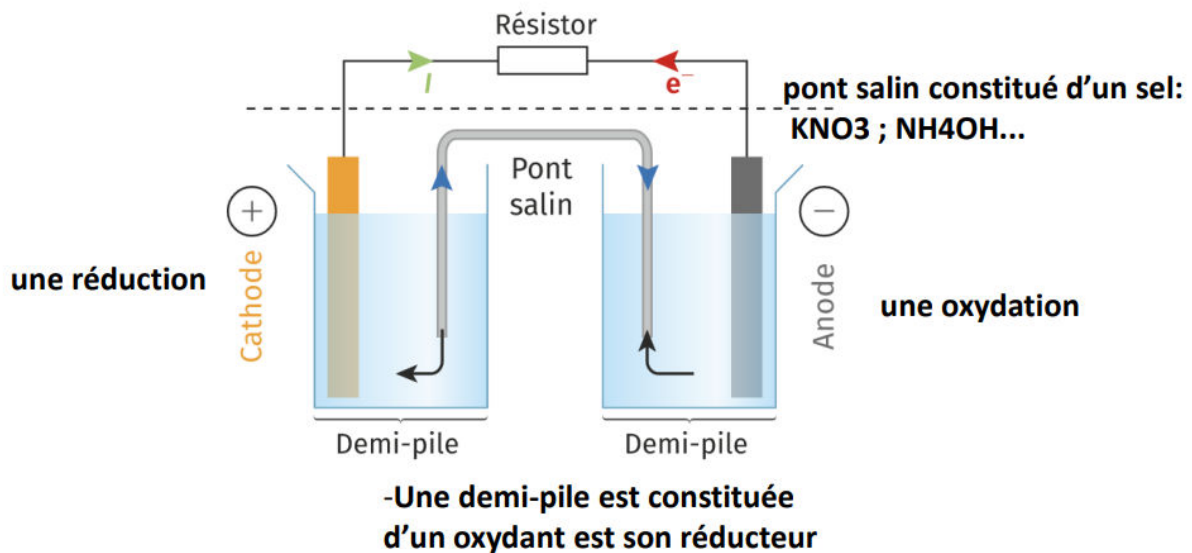




2. Piles électrochimiques

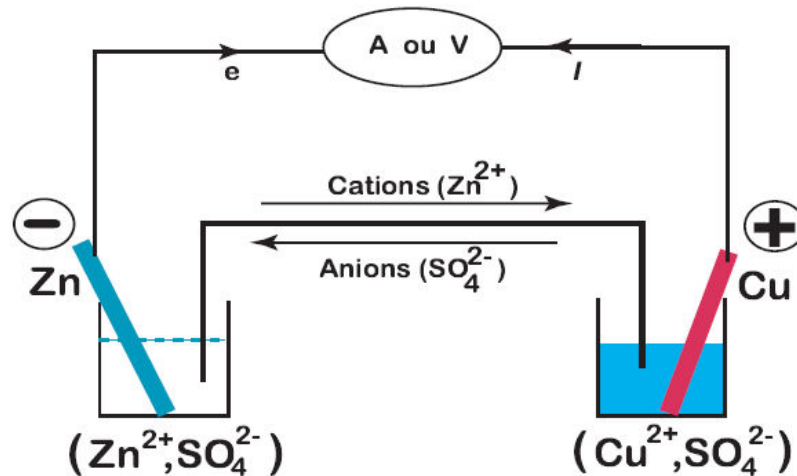
2.1 Définitions

- Une pile électrochimique est une source de puissance capable de fournir l'énergie au circuit extérieur.
- Une pile est constituée de deux cellules distinctes ou *demi piles* dont la communication est assurée par un *pont ionique* (dit aussi *pont salin* constitué d'un sel : KNO_3 ; NH_4OH ,...).
- Une demi pile est constituée d'un oxydant et son réducteur (même élément chimique).
- On appelle **électrode** un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre , zinc , fer ,platine, graphite,.....).
- Une électrode siège d'une oxydation est dite **anode**
- Une électrode siège d'une réduction est dite **cathode**

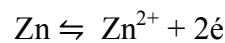


2.2 Pile Daniell

La pile Daniell est constituée des couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

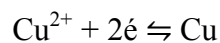


- Dans le compartiment du zinc on a :



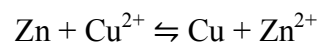
C'est une oxydation et par conséquent l'électrode (lame) de zinc est une anode.

- Dans le compartiment du cuivre on a :

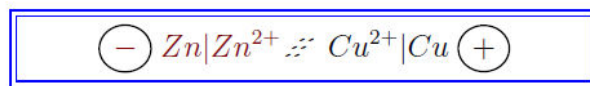


C'est une réduction et par conséquent l'électrode (lame) de cuivre est une cathode.

- L'équation bilan :



On symbolise la pile par :



Remarque :

En général on symbolise une pile électrochimique par :



- Le voltmètre mesure la force électromotrice (f.e.m) de la pile

$$\Delta E = V_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - V_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$$

- L'ampèremètre mesure le courant de court-circuit.
- L'électrode de cuivre joue le rôle du pôle positif de la pile.
- Dans le compartiment du cuivre on aura un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre (sa masse augmente).
- Dans le compartiment du zinc, on a dégradation de la lame du zinc (sa masse diminue).

3. Potentiel de l'électrode

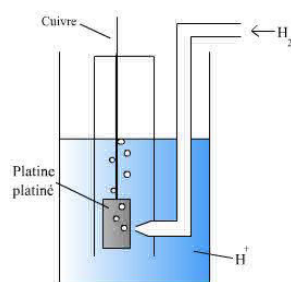
Puisque ΔE représente la différence de potentiel entre les deux électrodes, alors on définit le potentiel de l'électrode qu'on le note E qui représente le potentiel de l'électrode par rapport à la solution.

Le potentiel redox est une grandeur empirique exprimée en volte (V) et notée E . Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles.

3.2. Potentiel standard

Puisque le potentiel est définie à une constante additive près, alors pour le fixer on choisit une électrode qu'on lui attribue le potentiel nul dans les conditions standards ($P = 1 \text{ Bar}$) : C'est l'électrode standard d'hydrogène ; Par conséquent :

$$E_0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ (V)}$$



La demi-équation s'écrit : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

Symbolisée par : $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}_3\text{O}^+(1\text{mol}\cdot\ell^{-1})$

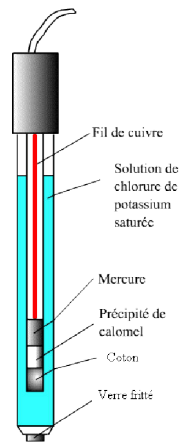
▪ Définition

On appelle potentiel standard d'une électrode son potentiel par rapport à l'électrode standard d'hydrogène lorsque toutes les concentrations valent $1\text{mol}\cdot\ell^{-1}$, les pressions partielles des gaz valent 1 Bar ; on le note E_0 .

3.3. Électrode de Calomel Saturé (E.C.S) ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$)

L'électrode au calomel est l'électrode de référence la plus couramment utilisée. Le calomel est l'ancien terme désignant le chlorure de mercure I ; Hg_2Cl_2 . Le système électrochimique de l'électrode est constitué de : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, KCl saturé. Le potentiel de cette électrode est : $E_0 = 0,244 \text{ V}$ à 25°C , dans KCl saturé. Cette électrode est utilisée comme électrode de référence pour les dosages pH-métriques et pour la plupart des dosages potentiométriques.

L'équation s'écrit : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\ell) + 2\text{Cl}^-$



Electrode de calomel

3.4. Loi de Nernst

Soit le couple ox/red du même couple :



Le potentiel E de cette électrode est donné par la formule de NERNST.

$$E_{(\text{ox}/\text{red})} = E^{\circ}_{(\text{ox}/\text{red})} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^{\alpha}}{[\text{red}]^{\beta}}$$

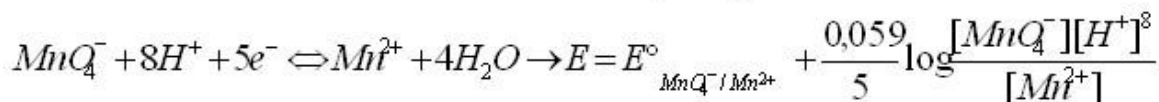
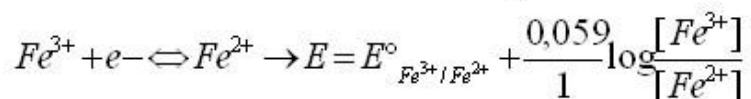
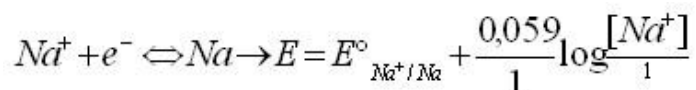
- T : la température absolue (K).
- R : la constante des gaz parfaits. ($R = 8.314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$)
- $F = N_{\text{Ae}} = 96480 \text{ C mol.l}^{-1}$: 1 Faraday.
- n : le nombre d'électrons échangés.

Par ailleurs, cette équation est le plus souvent utilisée à 25°C, et à cette température on obtient $RT/F \ln \approx 0,059 \log \approx 0,06 \log$ (car $\ln x = 2,3 \log x$)

$$E_{(\text{ox}/\text{red})} = E^{\circ}_{(\text{ox}/\text{red})} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^{\alpha}}{[\text{red}]^{\beta}}$$

- ✓ **Remarque :** dans l'expression du potentiel de Nernst, on indique uniquement les espèces dont on peut définir les concentrations, ce qui signifie que les solides (les métaux réducteurs) n'y apparaissent pas.

Exemple :



Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction entre deux couples redox (équivalent à une pile) :

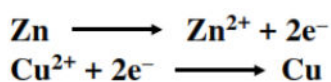


$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}$$

$$E = E_1 - E_2$$

$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$$

Exemple de pile Daniell :

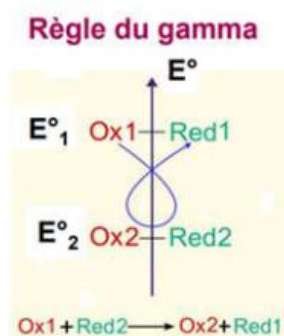
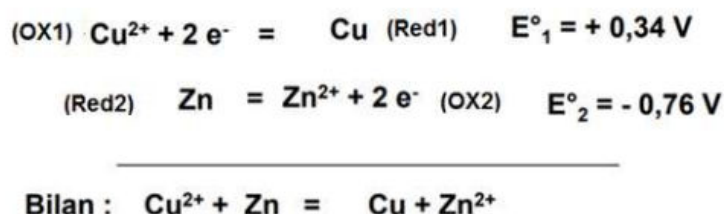


On a alors :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \text{ or } \frac{RT}{nF} \ln x = \frac{0,06}{n} \log x$$

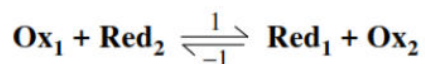
$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

La règle de Gamma permet de prévoir la réaction entre 2 couples oxydant /réducteurs.

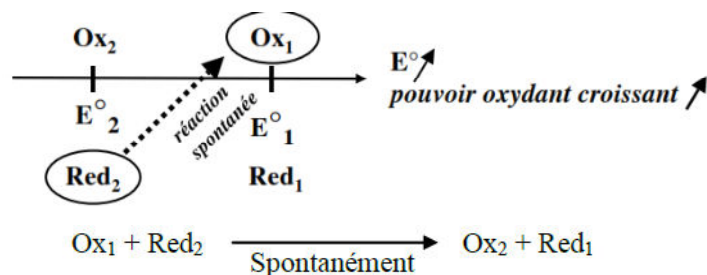


4. Prévion du sens des réactions

Utilisation des potentiels standards des couples redox (E^0). On considère la réaction :



Dans quel sens cet équilibre est-il déplacé ?



Si $E^0_1 > E^0_2 \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens 1.

L'oxydant le plus fort Ox_1 (ayant le E^0 le plus élevé) réagit (ou oxyde) sur la forme réduite du couple 2.

Si $E^0_1 < E^0_2 \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ l'équilibre est déplacé dans le sens -1.